

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002541488

WPI Acc No: 1980-59513C/ 198034

**Mfg. toner for development - by reacting mixt. contg. carboxy-contg.
resin, e.g. polymethacrylate copolymer, and metal oxide and crushing
product**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 55090509	A	19800709				198034 B
JP 88032181	B	19880628				198829

Priority Applications (No Type Date): JP 78165838 A 19781228

Abstract (Basic): JP 55090509 A

Toner for development, used for heat-roller fixation, is produced by reacting raw mixt. contg. resin having carboxylic acid gp. and metal oxide under heating to obtain product having softening point of 50-200 degrees C and melt index of 1/3-1/30 to that of the resin and crushing the product.

The resin is obtd. by using as one component, acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid, succinic acid, itaconic acid, phthalic acid, isphthalic acid, terephthalic acid, cyclohexane, dicarboxylic acid, adipic acid, sebacic acid, malonic acid or oxalic acid, and pref. styrene, vinyltoluene, chlorostyrene, dichlorostyrene, bromostyrene, dibromostyrene, divinyl benzene, alpha-methylstyrene or butadiene, as other component. The metal oxide is ZnO, TiO₂, ZnO.Fe₂O₃, NiO.Fe₂O₃, CuO.Fe₂O₃, MnO.Fe₂O₃ or CoO.Fe₂O₃ used in the ratio of 0.1-60 wt. %, pref. 1-50 wt.% of the raw mixt.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—90509

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 8/44
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7823—4 J
6715—2 H

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 顕像用トナー

野田市三ツ堀1488

⑮ 特 願 昭53—165838

⑯ 発 明 者 宮下 猛

横浜市旭区本宿町113

⑰ 出 願 昭53(1978)12月28日

⑰ 出 願 人 キヤノン株式会社

⑱ 発 明 者 長谷川 哲男

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号

東京都墨田区文花3—23—12

⑲ 発 明 者 加藤 茂雄

⑳ 代 理 人 弁理士 丸島 儀一

明 細 書

1. 発明の名称

顕像用トナー

2. 特許請求の範囲

- (1) カルボン酸を有する樹脂と金属酸化物とを少なくとも有するトナー原料混合物を加熱反応させ、前記カルボン酸を有する樹脂のメルティンデックス値に対して $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{30}$ のメルティンデックス値と、500～2000の軟化点を有する反応生成物を得て、該反応生成物を粉碎したことを特徴とする熱ローラー定着用の顕像用トナー。
- (2) 樹脂がスチレン共重合体である特許請求の範囲第(1)項記載のトナー。
- (3) 樹脂がメタクリル酸エステル共重合体である特許請求の範囲第(1)項記載のトナー。

(4) 金属酸化物が無機顔料である特許請求の範囲第(1)項記載のトナー。

(5) 金属酸化物がフエライトである特許請求の範囲第(1)項記載のトナー。

(6) カルボン酸を有する樹脂と金属酸化物とを少なくとも有するトナー原料混合物を加熱反応させ、前記カルボン酸を有する樹脂のメルティンデックス値に対して $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{30}$ のメルティンデックス値と、500～2000の軟化点を有する反応生成物を得て、該反応生成物を粉碎して熱ローラー定着用の顕像用トナーとすることを特徴とする顕像用トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法或いは静電印刷法などに於いて、電氣的潜像または磁氣的潜像を現像するのに用いられる顕像用トナーに関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気などにより定着した複写物を得るものである。

また、電氣的潜像をトナーを用いて可視化する方法も種々知られている。

例えば米国特許第2874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法及びフアブラシ現像法、液体現像法等多数の現像法が知

られている。これらの現像法などに用いられるトナーとしては、従来、天然或いは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。更に、第3物質を種々の目的で添加した現像微粉末を使用することも知られている。

現像されたトナー画像は、必要に応じて紙などの転写材に転写され定着される。

トナー画像の定着方法としては、トナーをヒーター或いは熱ローラーなどにより加熱熔融して支持体に融着固化させる方法、有機溶剤によりトナーのバインダー樹脂を軟化或いは溶解し支持体に定着する方法、加圧によりトナーを支持体に定着する方法などが知られている。

トナーは夫々の定着法に適するように材料を選択され、特定の定着法に使用されるトナーは他の定着法に使用できないのが一般的である。

特に、従来広く行なわれているヒーターによる熱融着定着法に用いるトナーを熱ローラー定着法、溶剤定着法、圧力定着法などに転用することとはほとんど不可能である。従って、夫々の定着法に適したトナーが研究開発されている。

しかし、製造が容易であり、熱定着性能が充分であり、加熱ローラーへのオフセット現象を起さず、繰り返し使用に対して現像性能、定着性能が安定しており、キャリアー、金属スリーブ、感光体表面への癒着を起さず、保存中に凝集、ケーキ化しない保存安定性の良好である等を十分に満足するトナーは得られていない。

例えば、高分子量のバインダー樹脂を使用したものは融点が高く、定着性が良くない。一方、低融点のバインダー樹脂を使用したものは加熱定着ローラーへのオフセット、紙の巻き付きが

起きるので、これを防止する為に、架橋したポリマーを用いていた。

しかしながら、架橋したポリマーは保存安定性が悪く、凝集、ケーキ化を起し易く、またその製造工程においても、架橋のコントロールが難かしくてロットごとの品質安定性がなく、さらに粉碎性が悪くて作業性が悪くて作業性が低かった。

最近ではトナー中に磁性微粒子を含有せしめてキャリアー粒子を用いない一成分系現像剤で静電潜像を現像する方法が行なわれているが、この場合にはトナー結着樹脂は磁性微粒子との分散性、密着性及びトナーの耐衝撃性、流動性などが要求される。この一成分系現像剤と現像スリーブローラーとの摩擦帯電によって現像するときに、衝撃あるいは経時的使用等により絶

線性物質が分離し、トリガ作用でスリープローラーに付着して蓄積されて著しく耐久性に劣るなど、実用的な一成分系現像剤はいまだに得られていない。

本発明の目的は、加熱定着性が良く、加熱定着ローラーへのオフセット、巻き付きを起こさない顕像用トナーを提供することである。

他の目的は、荷電性に優れて、耐衝撃性があり、寿命の長いトナーを提供することである。

他の目的は、製造上作業性が良く、コストが低く工程管理が容易で、保存時の安定性があるトナーを提供することであり、さらには、磁性微粒子を含有せしめて一成分系現像剤用の磁性トナーとした場合でも現像性、加熱定着性、画像性が良好で且つ、静電的に転写のできるトナーを提供することである。

7

カルボン酸を有する樹脂は、トナーのバインダー樹脂として荷電特性、定着性を良好にする為、該樹脂中に共重合成分としてステレン、ビニルトルエン、クロロステレン、ジクロロステレン、ブロモステレン、ジブロモステレン、ジビニルベンゼン、α-メチルステレン、ブタジエンなどを共重合させたものが良い。

本発明に適用する金属酸化物はZn, Ti, Ni, Cu, Mn, Coなどの酸化物で、^(93&12)無機顔料及びフェライト^{付加入}がある。無機顔料としてはZnO, TiO₂等があり、フェライトとしてはZnO·Fe₂O₃, NiO·Fe₂O₃, CuO·Fe₂O₃, MnO·Fe₂O₃, CoO·Fe₂O₃等がある。これらの金属酸化物の中でも特に亜鉛を含有するものが良かった。なお、上記フェライトを適用すれば磁性トナーが得られる。

本発明トナーには、必要に応じて、荷電制御

本発明の特徴とするところは、カルボン酸を有する樹脂と金属酸化物とを少なくとも有するトナー原料混合物を加熱反応させ、前記カルボン酸を有する樹脂のメルトインデックス値に対して $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{30}$ のメルトインデックス値と、500～2000の軟化点を有する反応生成物を得て、該反応生成物を粉砕した熱ローラー定着用の顕像用トナーにある。

本発明に適用するカルボン酸を有する樹脂とは、一般的にはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、~~テトラヒドロフランカルボン酸、ヘキサヒドロフランカルボン酸~~、マロン酸、^{2字削除}ベンゾ酸及びこれらの無水物などを原料の一成分或いは共重合体のモノマー成分とする樹脂である。

8

剤、着色剤、流動性改質剤を、添加しても良く、荷電制御剤、流動性改質剤はトナーと混合（外添）して用いても良い。この荷電制御剤としては含金属染料、ニグロシンなどがあり、着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、流動性改質剤としてはコロイダルシリカ、脂肪酸金属塩などがある。

本発明に係るトナーは、所定の原料混合物を加熱反応させて所定のメルトインデックス値及^{軟化}び^{定着}温度を有するトナーを得るものである。^{2字訂正}
このとき、金属酸化物は原料混合物中で0.1～60重量％、好ましくは1～50重量％の割合で使用する。

得られたトナーのメルトインデックス値は、樹脂の未反応時のメルトインデックス値⁺に対して $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{30}$ 、好ましくは $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{15}$ のメルトインデ

10

ックスを持つものが熱ローラー定着に適している。ここでメルトインデックス値はASTMD 1238およびJISK 6760に定められた方法に準じて測定する。この値は測定条件によって異なるが、例えば20 kg荷重、150℃の条件では、メルトインデックス値が0.1~20、好ましくは1~7程度の範囲に相当するものが、オフセット、巻き付きともに起こりにくい。

前記製造工程における加熱反応は、例えばトナー原料混合物をロールミルで100℃~200℃(より好ましくは150℃~180℃)に加熱しながら5分~60分(より好ましくは15分~30分)混練する。これを冷却後0.1~100μm(より好ましくは1~40μm)の粒径に粉碎して顕像用トナーとし、前述のメルトインデックス値と50℃~200℃の軟化点を有するトナーを得るもので

11

分現像剤用のトナーとした場合でも熱定着性が良好で、且つ静電的に転写が行なえるトナーである。

その製造上においても、粉碎性が良くて作業しやすく、品質安定性があるため工程管理が容易で、製造コストが安い。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらは本発明を何等限定するものではない。また、実施例中の部数はすべて重量部である。メルトインデックスは、宝工業製メルトインデクサーにより、20 kg荷重、150℃の条件で測定した。

(実施例1)

スチレン-イソブチルメタクリレート-メタクリル酸共
(共重合体比1:0.7:0.3) 重合体(メルトインデックス16)

100部

マグネタイト(商品名EPT-1000、戸田工業製)

50部

13

ある。このトナーは加熱定着ローラーでの定着性が良好で、該加熱定着ローラーへのオフセット、巻き付きを起こさないものである。さらに、前記の粉碎工程においては、脆性があるので容易に粉碎でき、作業性が非常に良い。

上述した本発明の効果は要約すると次のようになる。加熱定着性に優れ、加熱定着ローラーへのオフセット、巻き付きを起こさない顕像用トナーである。現像工程中の衝撃に耐えることができて寿命が長い。流動性に優れ、キャリア、現像スリーブ、感光体表面への塵着を起こさない。荷電性が良好で、カブリのない鮮明な画像が得られ、多数枚複写を行なっても現像性能、定着性能が安定して⁷寿命が長い。保存中に凝集したりケーキ化したりせず保存安定性が良い。さらに、磁性粒子を含有せしめて一成

12

ZnO 2部
クロム金属錯化合物(商品名Cr-2 オリエン化学製) 4部

上記混合物をロールミルを用いて180℃で30分間充分混練した後ジェット粉碎機を用いて粒径約3~15ミクロンのトナーとした。このメルトインデックス³は1.6であり、軟化点は約100℃であった。このトナーの400meshステンレス製スクリーンとのトリボ電荷量は-4 μC/gであった。

1字加入

次に、この磁性トナーのみを乾式電子複写機(商品名、NP-5000、キャノン製)の現像器に入れ、複写したところシリコンゴム製^{加熱}定着ローラーにオフセットせず定着性の良好なカブリのない明快な画像が得られた。

1字加入

またトナーの耐久性テストとして3万枚の連続複写を行なったが初期の画像に比べて画像性、

14

定着性のいずれも孫色のない複写物が得られた。

3万枚複写後のトナーのトリボ電荷量は $-3.5 \mu\text{C/g}$ であった。

(実施例2)

実施例1のトナー10部を鉄粉キャリアー(商品名 EFV200/300 日本鉄粉製)90部と混合し現像剤とし、この現像剤を用いて同様にしない初期も耐久テスト後もいずれもシリコンゴム製定着ローラーにオフセットせずに定着性の良好な鮮明な画像が得られた。

(実施例3)

ステレン-イソブチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(メ (共重合体比1:0.8:0.2) ルトインデックス20)	100部
フェライト ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) の粉末	50部
クロム金属錯化合物(商品名 Or-2 オリエント化学製)	4部

上記混合物を実施例1と同様に処理して磁性

るトリボ電荷量は $-4.3 \mu\text{C/g}$ であった。

他は実施例1と同様に行なったがほぼ同様な結果が得られた。

(実施例5)

ポリエステル樹脂(フマル酸と2,2-ビス(4シクロヘキサノール)ブ ロシの縮合物)(酸価27, ルトインデックス30)	100部
フェライト $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	50部
ZnO	5部

金属錯化合物(商品名 Or-2 オリエント化学製) 4部

上記混合物を実施例1と同様に処理して磁性トナーを得た。このメルトインデックスは6であり、軟化点約 80°C であった。このトナーの400meshのステンレス製スクリーンに対するトリボ電荷量は $-3.5 \mu\text{C/g}$ であった。

他は実施例1と同様に行なったがほぼ同様な結果が得られた。

トナーを得た。このメルトインデックスは2であり、軟化点は約 110°C であった。このトナーの400meshのステンレス製スクリーンに対するトリボ電荷量は $-4.8 \mu\text{C/g}$ であった。

他は実施例1と同様に行なったが、実施例1と同様に良好な結果が得られた。

(実施例4)

ステレン-無水マレイン酸-アクリル酸ブチル共重合体(共 重合比5:1.5:35, ルトインデックス8)	100部
フェライト $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	50部
MgO	3部

金属錯化合物(商品名 Or-2 オリエント化学製) 4部

上記混合物を実施例1と同様に処理して磁性トナーを得た。このメルトインデックスは1.4であり、軟化点は約 130°C であった。このトナーの400meshのステンレス製スクリーンに対する

次に実施例1, 3, 4, 5に示したトナーの加熱定着温度に対する定着性及びトナー保存時の凝集性を調べた結果を第1表に示す。この定着性試験は、シリコンゴム製の加熱定着ローラーの表面温度を $130^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ まで 10°C おきに交えて定着操作を行なった。この定着スピードは120mm/secであった。このときローラーにオフセットしたものを「オフセット」と表わした。得られた画像に対して紙ウエスでコピーの表面を摺擦し、画像がみだれなかったものを「O」みだれたものを「X」と表わした。また、凝集性試験は、トナーを450の状態に4時間保存し、凝集が生じなかったものを「O」、凝集が生じたものを「X」と表わした。

なお、比較の為に、次の組成のトナー2種に対して同じ試験を行なった。ここで使われた

線状スチレン樹脂はトナー製造の加熱混練工程において金属酸化物 Fe_2O_3 とは反応しないものである。またスチレン-ブタジエン共重合体は、架橋済のポリマーであり、トナー製造の加熱混練工程においても金属酸化物 Fe_2O_3 とは反応しないものである。

(比較例 1)

線状スチレン樹脂 (分子量 1500)	100 部
荷電制御剤	2 部
Fe_2O_3	50 部

(比較例 2)

スチレン-ブタジエン共重合体 (日本ゼオン製、商品名ニッポール 2007J)	100 部
荷電制御剤	2 部
Fe_2O_3	50 部

第 1 表からわかるように、本発明実施例のト

19

ナーは定着温度範囲が広く、保存時には安定で凝集を起こさないものである。これに対して比較例は定着温度が狭かったり、高すぎたり、また保存時に凝集するなど、実用上好ましくない。

第 1 表

実施例	定着ローラーの表面温度と定着性								凝集性
	130℃	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃	
1	×	○	○	○	○	○	○	○	○
3	×	○	○	○	○	○	○	○	○
4	×	○	○	○	○	○	○	○	○
5	×	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	×	×	○	○	オフセット	オフセット	オフセット	オフセット	○
比較例 2	×	×	×	○	○	○	○	オフセット	×

出 願 人 キヤノン株式会社

代 理 人 丸 島 儀

20